Manasse

omaggio dell'autore

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI
Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali
Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 7 agosto 1910.
Estratto dal vol. XIX, serie 5ª, 2° sem., fasc. 3°.

OXALITE DI CAPO D'ARCO

(ISOLA D'ELBA)

NOTA

DI

ERNESTO MANASSE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI
1910

Mineralogia. — *Oxalite di Capo d'Arco (isola d'Elba).* Nota di Ernesto Manasse, presentata dal Socio Strüver.

Nel decorso gennaio il mio amico Fernando Tonietti mi inviava per istudio un minerale elbano, da lui non potuto identificare, e che osservato diligentemente mi parve dapprima nuovo.

Secondo le notizie gentilmente fornitemi dal Tonietti il minerale fu ritrovato presso la miniera nord di Capo d'Arco (Rio Marina) in un terreno boschivo, costituito di materiale proveniente dal disfacimento di piriti di ferro; e gli esemplari che io ho avuto in esame infatti consistono di una massa terrosa, limonitica, entro cui sta racchiuso in venuzze il minerale in quistione. La detta miniera di Capo d'Arco [1] consta di un filone di ossidi e idrossidi di ferro e manganese, di sovente intimamente mescolati, con direzione N-S ed inclinazione E-O, similmente a tutte le stratificazioni della parte orientale dell'isola d'Elba. Il filone ferro-manganesifero, nel quale si ritrovano anche della pirite, che contiene tracce di rame, ed una galena debolmente zincifera, giace sulle quarziti ed ha per cappello il calcare bianco, marmoreo, del presiluriano, che si alterna con scisti filladici, pure presiluriani [2].

[1] Il giacimento di Capo d'Arco è situato fra le miniere di Calamita, a sud, dalle quali dista, in linea retta, circa 8 chilometri, e quelle di Rio, a nord, dalle quali dista, sempre in linea retta, 4 chilometri circa. Proprietario della miniera di Capo d'Arco è il cav. Giuseppe Tonietti.

[2] Una succinta descrizione del giacimento di Capo d'Arco è stata data di recente dal De Launay (*La Métallogénie de l'Italie et des regions avoisinantes. II Note sur la*

Il minerale si presenta in prismetti o tavolette trasparenti, di un bel colore giallo-ambra; ha lucentezza viva, resinoide; e si disfa facilmente in esili fibre con splendore sericeo. Durezza uguale circa a 2. Peso specifico = 2.28.

La polvere del minerale con la perla al sal di fosforo dà la reazione del ferro. Essa è di colore giallo chiaro, e si mantiene tale anche dopo prolungato riscaldamento a 90°-100°; a 130° incomincia ad assumere colorazione verdastra; arroventata sviluppa acqua, ed in pari tempo diviene verde-bruna ma solo fugacemente, chè ben presto acquista colore rosso-bruno. Appositi saggi eseguiti dimostrarono che questo residuo rosso-bruno è costituito da ossido ferrico.

Il minerale è disciolto anche a freddo, ma meglio a caldo, dall'acido cloridrico, senza sviluppare la minima effervescenza, colorando la soluzione in un bel giallo intenso. Questa soluzione (nella quale furono ricercati anche gli elementi rari secondo i metodi consigliati dal Treadwell (1) non offrì che reazione di ferro molto evidente e di magnesio come tracce soltanto.

La soluzione cloridrica del minerale ottenuta a freddo, diluita con acqua, dà con prussiato giallo un abbondante precipitato bianco o bianco-bluastro di ferrocianuro ferroso, con prussiato rosso un bel precipitato bleu scuro di ferricianuro ferroso, con solfocianuro potassico solo una lievissima colorazione rosso-sangue. Questi saggi dimostrano che nel minerale il ferro si trova allo stato di sale ferroso.

Nella ricerca dei generi salini fu ottennta soltanto, ma in modo evidentissimo, la reazione degli ossalati.

Stabilito così che si aveva a che fare con un ossalato ferroso idrato, immaginai subito che il minerale fosse oxalite; specie questa ben rara, ritrovata fino ad ora, come è noto, soltanto a Luschitz presso Kolosoruk in Boemia, a Gross-Almerode nell'Assia e al Capo Ipperwasch sul lago Huron nel Canadà occidentale (2). Che io sappia però l'analisi quantitativa fu fatta solo dell'oxalite di Luschitz da Mariano De Rivero prima (I), da Rammelsberg più tardi (II, III, IV). I risultati ottenuti dai due autori furono i seguenti (3):

Toscane minière et l'Île d'Elbe. Congrès Géologique International. — Compte Rendu de la Xème Session, pag. 655. Mexico 1907), il quale, principalmente basandosi sulle osservazioni fatte a Capo d'Arco, ha confermato l'ipotesi del Lotti sull'origine dei depositi ferriferi elbani per alterazione di minerali solforati più profondi.

(1) *Trattato di chimica analitica.* Trad. ital. di A. Miolati. Milano 1905.

(2) Vedansi: Bombicci L. *Corso di Mineralogia,* 2ª ediz., vol. II, parte I, pag. 603, Bologna 1875 e Dana. *Descriptive Mineralogy,* pag. 994, New-York 1904.

(3) Rammelsberg, *Handbuch der Mineralchemie,* pag. 209, Leipzig 1875.

	I	II	III	IV
C^2O^3	46.14	42.40	—	—
FeO	53.86	41.13	40.24	40.80
H^2O	—	(16.47)	—	—
	100.00	100.00		

Dalle sue analisi il Rammelsberg dedusse la formula $2\,FeC^2O^4 + 3\,H^2O$. Per le mie determinazioni quantitative scelsi le laminette più pure del minerale, e potei così riunire di esso gr. 0,1478; dei quali gr. 0,0894 mi servirono per il dosamento di C^2O^3 (¹), e di FeO (²), e gr. 0,0584 furono adibiti per la perdita all'arroventamento e per una nuova determinazione di FeO (³). L'acqua fu stabilita per differenza a causa della pochissima quantità di materiale di cui ho potuto disporre; ed è stata considerata tutta di cristallizzazione, benchè prove dirette che essa sia tale, e non di costituzione, non siano possibili, a motivo della facilità con cui il minerale si trasforma anche a temperature relativamente basse. Le percentuali da me avute sono:

	I	II	Media	Rapporti molecolari	
C^2O^3	40.18	—	40.18	0.5581	1.00
FeO	40.67	40.77	40.72	0.5663	1.01
MgO	tracce	tracce	tracce		
H^2O	—	—	19.10	1.0602	1.90
			100.00		
Perdita per arrov.°	—	56.18	56.18		

Questi risultati conducono alla formula $FeC^2O^4 + 2\,H^2O$, piuttosto che all'altra $2\,FeC^2O^4 + 3\,H^2O$, data dal Rammelsberg; onde il minerale elbano avrebbe la stessa composizione dell'ossalato ferroso artificiale. Infatti le due formule sopra riportate richiedono rispettivamente le seguenti percentuali teoriche:

(¹) Precipitato ad ossalato calcico dopo ripetute ebollizioni del minerale con soluzione concentrata di carbonato sodico e aggiunta nel filtrato di acido acetico e di cloruro calcico, e calcolato in base al peso ottenutone di ossido di calcio.

(²) Precipitato con ammoniaca a idrato ferrico nel liquido ottenuto sciogliendo il residuo insolubile nel carbonato sodico in acido cloridrico e quindi ossidato con acido nitrico, e pesato ad ossido ferrico.

(³) Precipitato qui pure a idrato ferrico nel liquido ottenuto sciogliendo il minerale calcinato in acido cloridrico, e pesato come ossido ferrico.

	Per $FeC^2O^4 + 2H^2O$	Per $2FeC^2O^4 + 3H^2O$
C^2O^3	40.01	42.12
FeO	39.96	42.07
H^2O	20.03	15.81
	100.00	100.00

e le quantità centesimali trovate di C^2O^3 e di FeO sono assai più vicine a quelle calcolate per $FeC^2O^4 + 2H^2O$ che alle altre volute da $2FeC^2O^4 + 3H^2O$. Solo si discosta un poco dalla teorica la percentuale dell'acqua; ma, d'altra parte, se si calcola l'acqua in base alla perdita per arroventamento subìta dal minerale, detraendo da essa la quantità di C^2O^3 trovata, e tenendo conto in pari tempo dell'aumento di peso dovuto all'ossidazione di FeO a Fe^2O^3, che è completa, si ottiene un valore un poco più prossimo al calcolato. Invero la perdita avuta nell'arroventamento del minerale è di 56.18 %, donde $H^2O = 20.53$ %. La perdita per arroventamento teorica, basandosi sugli stessi concetti, per $FeC^2O^4 + 2H^2O$ è di 55.59 %, per $2FeC^2O^4 + 3H^2O$ di 53.25 %.

Tuttavia per l'accertamento della formula dell'oxalite non mi potevo basare soltanto sui risultati analitici ottenuti a causa della pochissima quantità di materiale impiegato, la quale, negli inevitabili errori sperimentali, poteva portare con facilità a divergenze centesimali non lievi.

Per tale motivo ho voluto preparare artificialmente l'ossalato ferroso idrato, e su questo ho eseguito nuove ricerche chimiche ed anche ottiche.

L'ossalato ferroso idrato fu ottenuto facendo agire, in soluzioni di diversa concentrazione, l'acido ossalico sul cloruro ferroso e sul solfato ferroso-ammonico, l'ossalato ammonico sugli stessi cloruro ferroso e solfato ferroso-ammonico. In queste condizioni ebbi sempre formazione, piuttosto lenta, di un precipitato giallo, in apparenza amorfo o minutamente cristallino. La precipitazione non fu mai completa, e non lo è stata nemmeno mettendo insieme dei reattivi impiegati quantità proporzionali ai rispettivi pesi molecolari. Nonostante ripetute prove in condizioni diverse non mi è mai riuscito di ottenere cristalletti di una qualche dimensione, atti ad essere misurati al goniometro, come avrei vivamente desiderato. Le quattro polveri gialle così preparate furono sottoposte all'analisi qualitativa completa, e da esse ottenni sempre e soltanto reazione di acqua, di ossido ferroso e di acido ossalico; e tutte presentarono le stesse caratteristiche chimiche già palesate dall'oxalite elbana. Di due polveri furono poi fatte le analisi quantitative, di quelle cioè ottenute per reazione fra solfato ferroso-ammonico ed acido ossalico (I), fra cloruro ferroso ed acido ossalico (II); ed i risultati avuti sono

in buono accordo con le percentuali calcolate per $FeC^2O^4 + 2H^2O$, che qui sotto di nuovo riporto (III):

	I trovato	II trovato	III calcolato
C^2O^3	40.34	39.96	40.01
FeO	39.51	40.27	39.96
H^2O	19.72	20.63	20.03
	99.57	100.86	100.00
Perd. per arrov.	55.65 %	56.11 %	55.59 %.

Ora poichè queste polveri al microscopio si mostrano costituite da minutissimi prismetti gialli, i cui caratteri ottici sono perfettamente uguali a quelli dell'oxalite elbana, che più innanzi saranno descritti, a me sembra dimostrato all'evidenza che il minerale di Capo d'Arco sia identico nella sua composizione al sale preparato di formula $FeC^2O^4 + 2H^2O$.

L'oxalite fino ad ora ritrovata non presentava mai cristallizzazioni definite. Essa era pulverulenta, o fibrosa, o lamellare, e fu riferita indecisamente dal Breithaupt [1] al sistema esagonale. Il minerale di Capo d'Arco offre invece cristalletti, i quali, sebbene assai imperfetti, pure sono stati sufficienti a stabilire, più in base però alle loro proprietà ottiche che alle poche misure goniometriche potute eseguire, che l'oxalite è specie trimetrica.

L'oxalite elbana presenta soltanto queste forme:

{110}, {001}, {100}, {101}

e le combinazioni osservate sono:

I {110}, {001}
II {110}, {001}, {100}
III {110}, {001}, {101}

delle quali è frequente la prima, poco comune la seconda, riscontrata una sola volta la terza.

Il minerale ha abito prismatico regolare piuttosto allungato, dovuto a prevalente sviluppo del prisma {110}; talvolta però le facce di {110} non sono equidimensionali, poichè mentre appariscono ampie le (110) e ($\bar{1}\bar{1}0$) si mostrano quasi listiformi le ($\bar{1}10$) e ($1\bar{1}0$), onde l'aspetto di siffatti cristalli è decisamente tabulare. Sempre però esse, benchè striate parallelamente all'asse verticale, danno immagini assai buone, e in parecchi casi semplici. La base {001} ha facce non tanto piccole, ma irregolari, ondulate e cariate, che offrono immagini molto imperfette ed appena distinguibili. Quando è presente il pinacoide {100} le sue due facce si mostrano listiformi, solcate

(1) Vedasi: Bombicci L. op. cit.

esse pure parallelamente a z, ma assai ben riflettenti; talvolta però mostrano immagini deboli e multiple che distano di 1° ed oltre. In un solo caso fu osservato il macrodoma {101}, rappresentato da un'unica faccia, non solo ristretta, ma anche molto brutta ed appannata, talchè al goniometro dà appena un bagliore che servì per la misura dell'angolo fatto da essa con la base.

I cristalletti maggiori misurano tre o quattro millimetri nella loro massima dimensione, cioè secondo z.

I valori angolari ottenuti nelle misure, ripetute più volte per più sicuro accertamento, sono i seguenti, che però oscillano entro limiti abbastanza ampi:

Spigoli misurati	N.	Valori estremi	Medie	Valori calcolati	Differenze
(110):(1$\bar{1}$0)	20	75° 17′ 76° 6′	75° 33′ 1/3	75° 24′ 1/3*	+ 0° 9′
(110):($\bar{1}$10)	17	104 4 104 54	104 29	104 35 2/3	— 6 2/3
(110):(100)	12	37 20 38 4	37 43 3/4	37 42 1/4	+ 1 1/2
(110):(001)	4	89 14 90 46	90 11	90 00	+ 11
(100):(001)	1	—	89 21	90 00	— 39
(001):(101)	1	—	55 00 c^a.	55 00*	—

Nella determinazione delle costanti cristallografiche per il calcolo di a mi partii però dalla media di soli otto valori angolari (110):(1$\bar{1}$0), avuti dai cristalletti migliori, riflettenti una sola nitida immagine, media che risultò uguale a 75°24′23″ (limiti delle misure: 75°18′-75°30′); e per il calcolo di c mi servii dell'unico valore potuto misurare fra (001) e (101), assai imperfetto, che, come apparisce dal quadro suesposto, è risultato uguale a 55° circa. Se quindi si può considerare buona la determinazione della costante a, non lo stesso può dirsi riguardo a c, il cui valore è soltanto approssimativo.

In ogni modo dal calcolo si ottiene:

$$a : b : c = 0.77297 : 1 : 1.10392$$

Nei cristalletti di oxalite si nota distintissima una sfaldatura prismatica (110); più difficilmente si hanno altre due sfaldature pinacoidali, di cui l'una, parallela a (100), biseca l'angolo acuto, l'altra, corrispondente a (010) (non mai riscontrata come forma), biseca l'angolo ottuso fatti dalle facce di {110}. Non mancano nemmeno, benchè molto rare, tracce di separazione parallele alla base.

A causa della facilissima sfaldatura (110), comprimendo i cristalletti, si ottengono sempre degli aciculi, che poggiano appunto sopra una faccia prismatica, e che appariscono striati longitudinalmente. Osservati al microscopio essi presentano notevole pleocroismo dal giallo-verde piuttosto chiaro per le vibrazioni parallele all'allungamento, al verde pallidissimo, quasi in-

coloro, nel senso normale; e inoltre carattere positivo, birifrangenza oltremodo energica, estinzione retta. Le lamine prismatiche di maggiori dimensioni e di un qualche spessore offrono più marcato il pleocroismo da un giallo intenso ad un giallo-verdastro pallido; in esse a luce convergente, ruotando la piattaforma del microscopio, si vedono passare delle sbarre nere incurvate e dotate di un movimento di rotazione, come nelle sezioni dei minerali biassici non normali nè ad un asse ottico, nè ad una bisettrice.

Le sezioni parallele a (100), che sono assai più difficili ad ottenersi per sfaldatura, appariscono allungate secondo z e striate longitudinalmente, con qualche traccia normale di separazione basale, hanno allungamento positivo, si mostrano pleocroiche dal giallo-verdastro pallido ($\mathfrak{b}$) al giallo intenso ($\mathfrak{c}$), ed estinguono a 0°. A luce convergente lasciano scorgere nettamente figura d'interferenza biassica centrata, ad angolo degli assi ottici molto grande e con piano parallelo alle tracce longitudinali di sfaldatura.

Lamine basali non si possono ottenere che artificialmente. Esse hanno figura rombica, e si mostrano solcate, oltre che dalle tracce di sfaldatura (110), assai fitte, anche da quelle di (010) e (100), più rare e incomplete. In queste sezioni, anche se di un qualche spessore, il pleocroismo è poco intenso, dal verde-giallastro pallidissimo, quasi incoloro ($\mathfrak{a}$) parallelamente all'asse x, al giallo-verdastro piuttosto pallido ($\mathfrak{b}$) parallelamente ad y. Le estinzioni avvengono secondo le diagonali del rombo. Ancor qui è chiaramente visibile a luce convergente la figura d'interferenza biassica centrata, a grande angolo degli assi, e di più si può notare in modo evidentissimo che il piano degli assi ottici è parallelo a (010). Ruotando la piattaforma del microscopio, partendo dalla posizione in cui la traccia del piano degli assi ottici è parallela ad una sezione principale dei nicols, sembra che i bracci dell'iperbole escano prima dal campo nelle sezioni (100) che non in queste basali. Parrebbe quindi che normalmente a (001) si avesse l'angolo acuto degli assi ottici; ed essendo $c = \mathfrak{c}$, ne risulterebbe per la birifrazione dell'oxalite carattere positivo.

Non avendo potuto ottenere per sfaldatura sezioni parallele a (010), parallele cioè al piano degli assi ottici, ho rinunziato all'esame di esse, perchè le osservazioni fatte erano bastate per stabilire l'orientazione ottica dell'oxalite, che è dunque: $\mathfrak{a} = a$, $\mathfrak{b} = b$, $\mathfrak{c} = c$. Risulta inoltre da quanto si è detto che la birifrazione del minerale ha carattere molto probabilmente positivo, e che il suo pleocroismo in sezioni sottili è:

$\mathfrak{a}$ = verde-giallastro pallidissimo quasi incoloro
$\mathfrak{b}$ = giallo-verdastro pallido
$\mathfrak{c}$ = giallo intenso

con assorbimento $\mathfrak{c} > \mathfrak{b} > \mathfrak{a}$, ma con differenza assai piccola fra $\mathfrak{b}$ e $\mathfrak{a}$.

Mediante confronti con essenze ad indici di rifrazione noti, e volta a volta verificati al refrattometro Abbé-Pulfrich, usando tanto il metodo di Becke come quello di Schröder van der Kolk, potei determinare, con buona approssimazione, in lamine di sfaldatura (100) i valori degli indici n_m e n_g. Ho avuto:

$$n_m = 1.561$$
$$n_g = 1.692$$

Nelle laminette prismatiche, in quelle cioè che si ottengono comunemente per frantumazione del minerale, e che contengono n_g e un indice intermedio fra n_m e n_p, ho ottenuto da parecchi confronti con essenze:

$$n_g = 1.692$$
$$n_p' = 1.494\text{-}1.515$$

Dai quali valori si deduce che la birifrangenza dell'oxalite è oltremodo elevata, inferiore di poco, sembra, a quella stessa del rutilo, ma maggiore assai alla potenza birifrattiva della calcite e della dolomite.

Non mi fu possibile determinare il valore dell'indice n_p e quello dell'angolo degli assi ottici.

Non è facil cosa il potere stabilire la genesi di questo minerale elbano, il quale, si è già veduto, fu ritrovato dal Tonietti in una venuzza entro un materiale terroso, limonitico, proveniente dall'idrossidazione della pirite. Io ho potuto esaminare anche esemplari di questo materiale piritoso, il quale consiste non di sola pirite monometrica, ma anche, parmi, di marcasite. Onde verosimilmente mentre il bisolfuro di ferro monometrico si sarà alterato in limonite, quello trimetrico avrà subìto la consueta trasformazione in melanteria, di cui del resto dal Tonietti mi furono gentilmente inviati in esame campioni di Capo d'Arco. Non è improbabile che l'oxalite derivi da una doppia decomposizione fra acido ossalico o meglio un qualche ossalato alcalino di origine organica (1) e il solfato ferroso prodotto dall'ossidazione della marcasite.

(1) Data la natura boschiva del terreno in cui venne ritrovata l'oxalite, questa origine è verosimilmente vegetale. È ben noto infatti che in alcune piante è contenuto assai abbondantemente, oltre l'ossalato calcico, anche l'ossalato acido di potassio.

Manasse